

EUROPEAN PATENT OFFICE

Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 2004095221
PUBLICATION DATE : 25-03-04

APPLICATION DATE : 29-08-02
APPLICATION NUMBER : 2002251332

APPLICANT : TORAY IND INC;

INVENTOR : TOMINAGA TAKESHI;

INT.CL. : H05B 33/22 C07F 9/53 H05B 33/14 // C09K 11/06

TITLE : LIGHT-EMITTING DEVICE

ABSTRACT : PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a light-emitting device with high thermal stability, low driving voltage, high luminous efficiency, and high color purity.

SOLUTION: This light-emitting device has a luminescent material between an anode and a cathode and emits light with electric energy, and the device has a luminous layer containing at least a blue fluorescent aromatic amine compound and an organic thin film layer adjacent to the luminous layer, and an aromatic compound substituted with a phosphine oxide group is contained in the organic thin film layer.

COPYRIGHT: (C)2004,JPO

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-95221

(P2004-95221A)

(43) 公開日 平成16年3月25日(2004.3.25)

(51) Int. Cl. ⁷ H05B 33/22 C07F 9/53 H05B 33/14 // C09K 11/06	F I	H05B 33/22 C07F 9/53 H05B 33/14 C09K 11/06 620 C09K 11/06 625	B B	テーマコード (参考) 3K007 4H050
審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 31 頁) 最終頁に続く				
(21) 出願番号 (22) 出願日	特願2002-251332 (P2002-251332) 平成14年8月29日 (2002.8.29)	(71) 出願人 000003159 東レ株式会社 東京都中央区日本橋室町2丁目2番1号 (72) 発明者 村瀬 浩一郎 滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内 (72) 発明者 藤原 健典 滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内 (72) 発明者 富永 剛 滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内 Fターム(参考) 3K007 AB03 AB04 AB06 AB11 AB14 BA06 DB03 4H050 AA01 AB92		

(54) 【発明の名称】 発光素子

(57) 【要約】

【課題】 熱的安定性に優れ、低駆動電圧で発光効率が高く、色純度に優れた発光素子を提供する。

【解決手段】 陽極と陰極の間に発光物質が存在し、電気エネルギーにより発光する素子であって、該素子は少なくとも青色蛍光性芳香族アミン化合物を含有する発光層と該発光層に隣接してなる有機薄膜層とを有し、該有機薄膜層にはホスフィンオキサイド基を置換された芳香族化合物を含むことを特徴とする発光素子とする。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

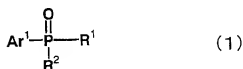
【請求項 1】

陽極と陰極の間に発光物質が存在し、電気エネルギーにより発光する素子であって、該素子は少なくとも青色蛍光性芳香族アミン化合物を含有する発光層と該発光層に隣接してなる有機薄膜層とを有し、該有機薄膜層にはホスフィンオキサイド基で置換された芳香族化合物を含むことを特徴とする発光素子。

【請求項 2】

ホスフィンオキサイド基で置換された芳香族化合物が下記一般式(1)で表されることを特徴とする請求項 1 記載の発光素子。

【化 1】

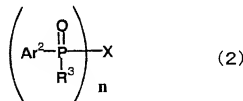


(ここで R^1 および R^2 はそれぞれ、水素、アルキル基、シクロアルキル基、アラルキル基、アルケニル基、シクロアルケニル基、アルキニル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリールエーテル基、アリールチオエーテル基、アリール基、複素環基、ハロゲン、シアノ基、アルデヒド基、カルボニル基、カルボキシ基、アミノ基、ニトロ基、シリル基、並びに隣接置換基との間に形成される縮合環の中から選ばれる。 Ar^1 はアリール基を表す。)

【請求項 3】

ホスフィンオキサイド基で置換された芳香族化合物が下記一般式(2)で表されることを特徴とする請求項 1 記載の発光素子。

【化 2】



(ここで R^3 は、水素、アルキル基、シクロアルキル基、アラルキル基、アルケニル基、シクロアルケニル基、アルキニル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリールエーテル基、アリールチオエーテル基、アリール基、複素環基、ハロゲン、シアノ基、アルデヒド基、カルボニル基、カルボキシ基、アミノ基、ニトロ基、シリル基、並びに隣接置換基との間に形成される縮合環の中から選ばれる。 Ar^2 はアリール基を表す。 X は連結基を表す。 n は 2 以上の自然数を表す。)

【請求項 4】

アリール基が縮合芳香環であることを特徴とする請求項 2 記載の発光素子。

【請求項 5】

マトリクスおよび/またはセグメント方式によって表示するディスプレイに用いられることを特徴とする請求項 1 記載の発光素子。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、電気エネルギーを光に変換できる素子であって、表示素子、フラットパネルディスプレイ、バックライト、照明、インテリア、標識、看板、電子写真機、光信号発生器

などの分野に利用可能な発光素子に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

陰極から注入された電子と陽極から注入された正孔が両極に挟まれた有機蛍光体内で再結合する際に発光するという有機積層薄膜発光素子の研究が近年活発に行われている。この素子は、薄型、低駆動電圧下での高輝度発光、蛍光材料を選ぶことによる多色発光が特徴であり注目を集めている。

【0003】

この研究は、コダック社のC. W. Tangらが有機積層薄膜発光素子が高輝度に発光することを示して以来(C. W. Tang, P. Vanslyke, Phys. Rev. Lett. 51(12)21, P. 913 (1983))、多くの研究機関が検討を行っている。コダック社の研究グループが提示した有機積層薄膜発光素子の代表的な構成は、ITOガラス基板上に正孔輸送性のジアニン化合物、発光層である8-ヒドロキシキノリンアルミニウム、そして陰極としてMg:Agを順次設けたものであり、10V程度の駆動電圧で1000 cd/m²の緑色発光が可能であった。

10

【0004】

また、発光層に種々の蛍光材料を用いることにより、多様な発光色を得ることが可能であることから、ディスプレイなどへの実用化研究が盛んである。三原色の発光材料の中では緑色発光材料の研究が最も進んでおり、現在は赤色発光材料と青色発光材料において、特性向上を目指して鋭意研究がなされている。

20

【0005】

この有機積層薄膜発光素子の構成については、上記の陽極/正孔輸送層/発光層/陰極の他に、電子輸送層を適宜設けたものが知られている。正孔輸送層とは陽極より注入された正孔を発光層に輸送する機能を有し、一方の電子輸送層は陰極より注入された電子を発光層に輸送する。これらの層を発光層と両極の間に挿入することにより、発光効率、耐久性が向上することが知られている。これらを用いた素子構成の例として、陽極/正孔輸送層/発光層/電子輸送層/陰極、陽極/発光層/電子輸送層/陰極などが挙げられ、各層に過した有機化合物の研究が正孔輸送材料を中心に行われている。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】

30

青色発光を示す芳香族アミン化合物を発光層に用いることによって、高輝度の青色発光や白色発光が得られることが知られている(電子材料、12, P. 24, (2001))。しかし、従来の電子輸送材料を青色発光を示す芳香族アミン化合物を含有する発光層に隣接した電子輸送層として用いると、駆動電圧が著しく高かったり、発光材料と相互作用を起こす、もしくは電子輸送材料自体の発光が混在する等の理由で所望の発光色が得られなかったり、高効率発光が得られるものの耐久性が低い等の問題があった。例えば、トリスアルミニウムキノリノラート(III)などの金属錯体を青色発光を示す芳香族アミン化合物を含有する発光層に隣接した電子輸送層として用いた例としては特開平12-150161号公報があるが、効率・駆動電圧・耐久性のすべてを満足する発光素子は得られていない。

40

【0007】

また、蛍光性骨格を有するホスフィンオキサイド化合物を電子輸送材料として用いた例としては特開2002-83989号公報が挙げられるが、青色蛍光性芳香族アミンを発光層に隣接して用いた場合に、効率・駆動電圧・耐久性のすべてを満足する発光素子が得られることについては教示されていない。

【0008】

本発明は、かかる従来の技術の問題を解決し、熱的安定性に優れ、低駆動電圧で発光効率が高く、色純度に優れた発光素子を提供することを目的とするものである。

【0009】

【課題を解決するための手段】

50

本発明は、陽極と陰極の間に発光物質が存在し、電気エネルギーにより発光する素子であって、該素子は少なくとも青色蛍光性芳香族アミン化合物を含有する発光層と該発光層に隣接してなる有機薄膜層とを有し、該有機薄膜層にはホスフィンオキサイド基で置換された芳香族化合物を含むことを特徴とする発光素子である。

【0010】

【発明の実施の形態】

本発明の発光素子について詳細に説明する。

【0011】

陽極は、光を取り出すために透明であれば酸化錫、酸化インジウム、酸化錫インジウム（ITO）などの導電性金属酸化物、あるいは金、銀、クロムなどの金属、ヨウ化銅、硫化銅などの無機導電性物質、ポリチオフェン、ポリビニール、ポリアニリンなどの導電性ポリマーなど特に限定されるものではないが、ITOガラスやネサガラスを用いることが特に望ましい。透明電極の抵抗は素子の発光に十分な電流が供給できればよいので限定されないが、素子の消費電力の観点からは低抵抗であることが望ましい。例えば $300\Omega/\square$ 以下のITO基板であれば素子電極として機能するが、現在では $10\Omega/\square$ 程度の基板の供給も可能になっていることから、低抵抗品を使用することが特に望ましい。ITOの厚みは抵抗値に合わせて任意に選ぶ事ができるが、通常 $100\sim 300\text{nm}$ の間で用いられることが多い。また、ガラス基板はソーグライムガラス、無アルカリガラスなどが用いられ、また厚みも機械的強度を保つのに十分な厚みがあればよいので、 0.5mm 以上あれば十分である。ガラスの材質については、ガラスからの溶出イオンが少ない方がよいので無アルカリガラスの方が好ましいが、 SiO_2 などのバリアコートをしたソーグライムガラスも市販されているのでこれを使用できる。さらに、陽極が安定に機能するのであれば、基板はガラスである必要はなく、例えばプラスチック基板上に陽極を形成しても良い。ITO膜形成方法は、電子線ビーム法、スパッタリング法、化学反応法など特に制限を受けるものではない。

【0012】

陰極は、電子を本有機物層に効率良く注入できる物質であれば特に限定されないが、一般に白金、金、銀、銅、鉄、錫、亜鉛、アルミニウム、インジウム、クロム、リチウム、ナトリウム、カリウム、カルシウム、マグネシウムなどがあげられる。電子注入効率をあげて素子特性を向上させるためにはリチウム、ナトリウム、カリウム、カルシウム、マグネシウムまたはこれら低仕事関数金属を含む合金が有効である。しかし、これらの低仕事関数金属は、一般に大気中で不安定であることが多く、例えば、有機層に微量のリチウムやマグネシウム（真空蒸着の膜厚計表示で 1nm 以下）をドーピングして安定性の高い電極を使用する方法が好ましい例として挙げることができ、フッ化リチウムのような無機塩の使用も可能であることから特にこれらに限定されるものではない。更に電極保護のために白金、金、銀、銅、鉄、錫、アルミニウム、インジウムなどの金属、またはこれら金属を用いた合金、そしてシリカ、チタニア、窒化ケイ素などの無機物、ポリビニルアルコール、塩化ビニル、炭化水素系高分子などを積層することが好ましい例として挙げられる。これらの電極の作製法も抵抗加熱、電子線ビーム、スパッタリング、イオンフレーション、コーティングなど普通を取ることができれば特に制限されない。

【0013】

本発明の発光素子に含まれる発光物質は自ら発光するもの、その発光を助けるもののいずれにも該当し、発光に関与している化合物を指すものである。具体的には、正孔輸送材料、発光材料、電子輸送材料などが該当する。また、本発明の発光素子は発光物質よりなる有機薄膜層により形成され、1) 正孔輸送層/発光層、2) 正孔輸送層/発光層/電子輸送層、3) 発光層/電子輸送層のいずれであってもよく、各層はそれぞれ一層からなってもよいし、二層以上に積層されていてもよい。

【0014】

本発明のホスフィンオキサイド基で置換された芳香族化合物は青色蛍光性芳香族アミン化合物を含有する発光層に隣接する有機薄膜層に含まれる。もちろん本発明の目的を阻害し

10

20

30

40

50

ない限り更にそれ以外の層に含まれても構わない。ホスフィンオキサイド基で置換された芳香族化合物は電子輸送性が高いことから、電子輸送材料として好ましく用いられる。

【0015】

正孔輸送層は正孔輸送材料の一種または二種以上を積層、混合するが、正孔輸送材料と高分子結着剤の混合物により形成される。正孔輸送材料としてはN、N'-ジフェニル-N、N'-ジ(3-メチルフェニル)-4,4'-ジフェニル-1,1'-ジアミン、N、N'-ジナフチル-N、N'-ジフェニル-4,4'-ジフェニル-1,1'-ジアミンなどのトリフェニルアミン類、ビス(N-アリルカルバゾール)またはビス(N-アルキルカルバゾール)類、ビラゾリン誘導体、スチルベン系化合物、ヒドラゾン系化合物、オキサジアゾール誘導体やフタロシアニン誘導体、ポルフィリン誘導体に代表される複素環化合物、ポリマー系では前記単量体を側鎖に有するポリカーボネートやスチレン誘導体、ポリビニルカルバゾール、ポリシランなどが好ましいが、素子作製に必要な薄膜を形成し、陽極から正孔が注入でき、さらに正孔を輸送できる化合物であれば特に限定されるものではない。

【0016】

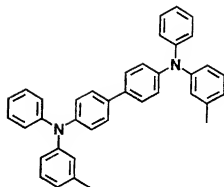
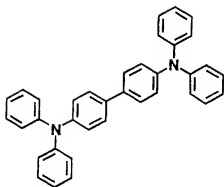
発光層は発光材料(ホスト材料、ドーパント材料)により形成され、これはホスト材料とドーパント材料との混合物であっても、ホスト材料単独であっても、いずれでもよい。ホスト材料とドーパント材料は、それぞれ一種類であっても、複数の組み合わせであっても、いずれでもよい。ドーパント材料はホスト材料の全体に含まれていても、部分的に含まれていても、いずれであってもよい。ドーパント材料は積層されていても、分散されていても、いずれであってもよい。ドーパント材料の量は、多すぎると濃度消光現象が起きるため、ホスト材料に対して10重量%以下で用いることが好ましく、更に好ましくは2重量%以下である。ドーピング方法としては、ホスト材料との共蒸着法によって形成することができるが、ホスト材料と予め混合してから同時に蒸着しても良い。

【0017】

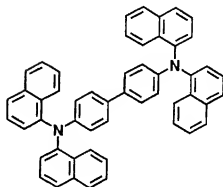
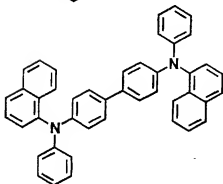
本発明の発光素子は青色蛍光性芳香族アミン化合物を含む発光層を有する。青色蛍光性とは、380nm〜500nmの領域に蛍光ピークを有することを表し、蛍光ピークは単一ピークでも複数のピークであってもよい。芳香族アミン化合物とは、窒素原子に直接少なくとも一つのアリール基が置換されている化合物であり、1級、2級および3級アミンのいずれであってもよい。また、隣接置換基との間に縮合環を形成してもよく、ピロール誘導体やカルバゾール誘導体も含まれる。さらに、該芳香族アミン化合物のイオン化ポテンシャルは、好ましくは4.7eV以上6.0eV以下、より好ましくは4.8eV以上5.9eV以下、さらに好ましくは4.9eV以上5.8eV以下である。具体的には、以下のような化合物が挙げられる。

【0018】

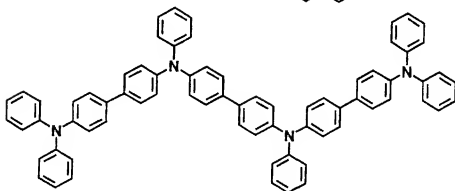
【化8】



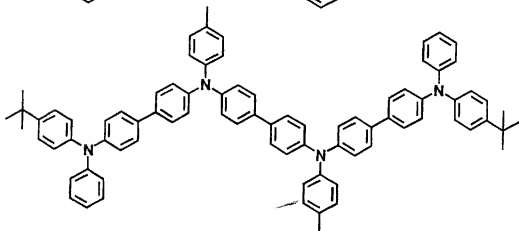
10



20



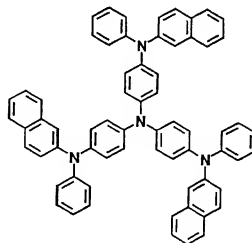
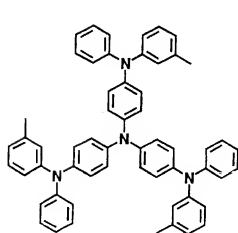
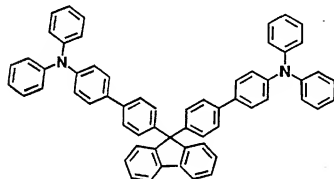
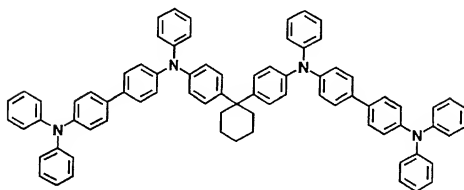
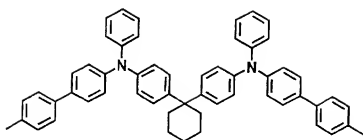
30



40

【 0 0 1 9 】

【 化 4 】



10

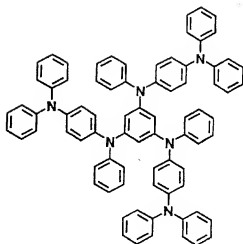
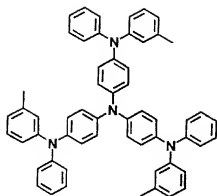
20

30

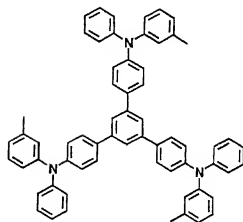
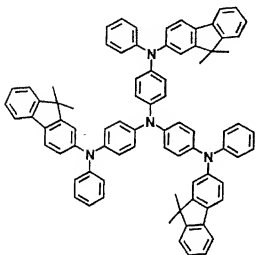
40

【 0 0 2 0 】

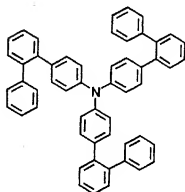
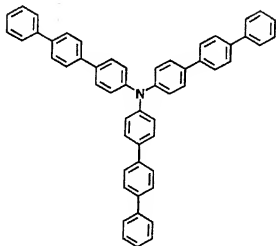
【 化 5 】



10

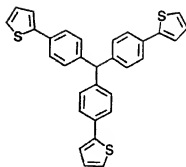
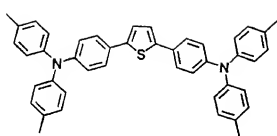


20

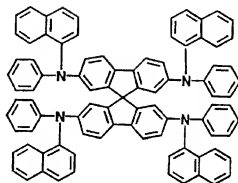
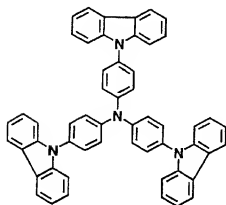


30

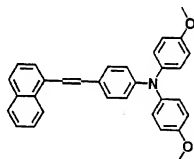
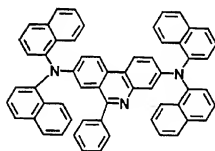
40



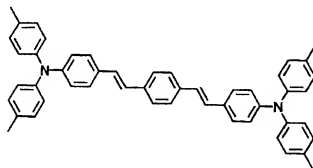
10



20



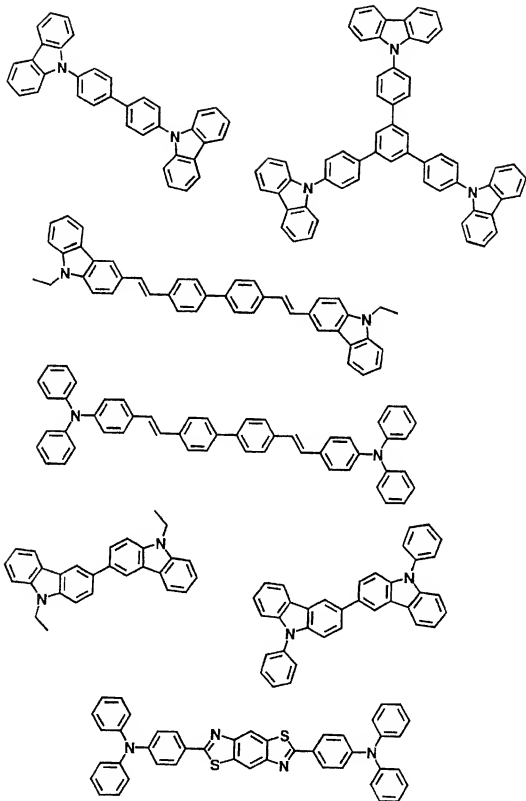
30



40

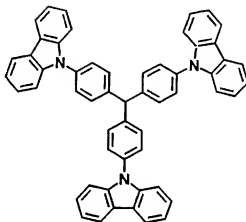
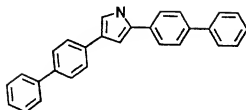
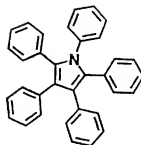
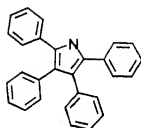
【 0 0 2 2 】

【 化 7 】



[0 0 2 3]

[化 8]



10

20

【0024】

上記青色蛍光性芳香族アミン化合物はホスト材料としてもドープメント材料としても好適に用いられる。また、青色蛍光性芳香族アミン化合物一種のみに限る必要はなく、複数の前記化合物を混合して用いたり、既知の発光材料の一種類以上を前記化合物と混合して用いてもよい。上記発光層は一層であっても、複数層から形成されていてよく、これら発光層の少なくとも一層に青色蛍光性芳香族アミン化合物が含まれていればよい。

30

【0025】

上記青色蛍光性芳香族アミン化合物以外の発光材料としては所望の発光色に応じて様々な材料の中から選択することができる。高輝度発光を得るためには、特に限定されるものではないが、以前から発光体として知られていたナフタレン、アントラセン、フェナンスレン、ピレン、トリフェニレン、ペリレン、トラキセン、フルオレン、インデン、9, 9'-スビロピフルオレンなどの芳香族炭化水素化合物やその誘導体、フラン、チオフェン、シロール、9-シラフルオレン、9, 9'-スビロピシラフルオレン、ペンゾチオフェン、ペンゾフラン、ジペンゾチオフェン、ジペンゾフラン、イミダゾピリジン、フェナントロリン、ピラジン、ナフチリジン、キノキサリン、ピロピリジン、チオキサントニンなどの芳香族複素環化合物やその誘導体、トリス(8-キノリノラト)アルミニウム錯体などのキノリノール金属錯体、ピピリジン金属錯体、ローゲミン金属錯体、アソメチン金属錯体、ジスチリルベンゼン誘導体、テトラフェニルアタジエン誘導体、スチルベン誘導体、アルゲジン誘導体、クマリン誘導体、フタルイミド誘導体、ナフタルイミド誘導体、ペリノン誘導体、ピロピピロール誘導体、シクロペンタジエン誘導体、アクリドン誘導体、イミダゾール、チアゾール、チアジアゾール、カルバゾール、オキサゾール、オキサジアゾール、トリアゾールなどのアゾール誘導体およびその金属錯体、ピロメチン誘導体、メロシアン誘導体、ポルフィリン誘導体、ピロメチン化合物およびその金属錯体、トリス(

40

50

２-フェニルピリジン）イリジウム（I I I）に代表されるイリジウムや白金を中心金属としたリン光性金属錯体などを好適に用いることができる。本発明のホスフィンオキサイド基で置換された芳香族化合物も蛍光発光性を有することから同様に発光材料として用いることができる。

【0026】

本発明の発光素子は発光層に青色蛍光性芳香族アミン化合物が含まれる。青色蛍光性芳香族アミン化合物自身が発光してもよいし、共存する他の発光材料が発光してもよく、複数の発光材料が発光してもよいが、特に青色蛍光性芳香族アミン化合物が発光する場合に本発明の効果は顕著となる。また、発光の形態としては蛍光であってもよいし、リン光であってもよい。従って、発光素子の発光色としては、青色蛍光性芳香族アミン化合物自身の発光による青色や青紫、青緑色であってもよいし、他の発光材料からの発光による他の発光色（例えば、赤・黄・緑色）であってもよい。また、複数の発光材料からの発光を混合して得られる白色であってもよい。この場合複数の発光材料は一層に混合されていてもよいし、多層に積層されていてもよい。

【0027】

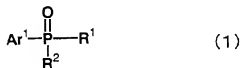
本発明の発光素子は青色蛍光性芳香族アミン化合物を含有する発光層に隣接する有機薄膜層にホスフィンオキサイド基で置換された芳香族化合物を含む。青色蛍光性芳香族アミン化合物にはイオン化ポテンシャルの小さい化合物が多いため、隣接する有機薄膜層との相互作用による発光効率や耐久性の低下が生じやすい。特に電子輸送層として用いられる化合物の多くは電子輸送性が高いことが求められ、化合物中に電子吸引性基が導入されるため、青色蛍光性芳香族アミン化合物と相互作用しやすい。例えば、電子輸送材料と青色蛍光性芳香族アミン化合物の間に形成されるエキサイフレックスは発光材料の量子収率低下や発光スペクトルの変化、電荷トラップの形成等を引き起こすため、発光効率や耐久性の低下、色度の経化、電圧の上昇等の素子性能低下の原因となる。本発明では、青色蛍光性芳香族アミン化合物を含有する発光層に隣接する有機薄膜層に本発明のホスフィンオキサイド基で置換された芳香族化合物を用いることによって、上記問題を解決し、発光効率・耐久性に優れた発光素子を得ることができた。

【0028】

ホスフィンオキサイド基で置換された芳香族化合物としては、一般式（１）で表される化合物が好適に用いられる。

【0029】

【化９】



【0030】

ここで R^1 および R^2 はそれぞれ、水素、アルキル基、シクロアルキル基、アラルキル基、アルケニル基、シクロアルケニル基、アルキニル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリールエーテル基、アリールチオエーテル基、アリール基、複素環基、ハロゲン、シアノ基、アルアジド基、カルボニル基、カルボキシ基、アミノ基、ニトロ基、シリル基、並びに隣接置換基との間に形成される縮合環の中から選ばれる。 Ar^1 はアリール基を表す。

【0031】

これらの置換基の内、アルキル基とは例えばメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基などの飽和脂肪族炭化水素基を示し、これは無置換でも置換されていてもかまわない。また、シクロアルキル基とは例えばシクロプロピル、シクロヘキシル、ノルボルニル、アダマンチルなどの飽和環状炭化水素基を示し、これは無置換でも置換されていてもかまわ

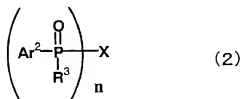
ない。また、アラルキル基とは例えばベンジル基、フェニルエチル基などの脂肪族炭化水素を介した芳香族炭化水素基を示し、脂肪族炭化水素と芳香族炭化水素はいずれも無置換でも置換されていてもかまわない。また、アルケニル基とは例えばビニル基、アリル基、ブタジエニル基などの二重結合を含む不飽和脂肪族炭化水素基を示し、これは無置換でも置換されていてもかまわない。また、シクロアルケニル基とは例えばシクロペンテンニル基、シクロヘンタジエニル基、シクロヘキセン基などの二重結合を含む不飽和脂環式炭化水素基を示し、これは無置換でも置換されていてもかまわない。また、アルキニル基とは例えばアセチレニル基などの三重結合を含む不飽和脂肪族炭化水素基を示し、これは無置換でも置換されていてもかまわない。また、アルコキシ基とは例えばメトキシ基などのエーテル結合を介した脂肪族炭化水素基を示し、脂肪族炭化水素基は無置換でも置換されていてもかまわない。また、アルキルチオ基とはアルコキシ基のエーテル結合の酸素原子が硫黄原子に置換されたものである。また、アリールエーテル基とは例えばフェノキシ基などのエーテル結合を介した芳香族炭化水素基を示し、芳香族炭化水素基は無置換でも置換されていてもかまわない。また、アリールチオエーテル基とはアリールエーテル基のエーテル結合の酸素原子が硫黄原子に置換されたものである。また、アリール基とは例えばフェニル基、ナフチル基、ビフェニル基、フェナントリル基、ターフェニル基、ビレニル基などの芳香族炭化水素基を示し、特に、縮合芳香環を用いることがこのましく、また、該アリール基は無置換でも置換されていてもかまわない。また、複素環基とは例えばフランニル基、チオフェニル基、オキサソリル基、ピリジニル基、キノリニル基、カルバゾリル基などの炭素以外の原子を有する環状構造基を示し、これは無置換でも置換されていてもかまわない。ハロゲンとはフッ素、塩素、臭素、ヨウ素を示す。アルデヒド基、カルボニル基、アミノ基には脂肪族炭化水素、脂環式炭化水素、芳香族炭化水素、複素環など置換されたものも含み、さらに脂肪族炭化水素、脂環式炭化水素、芳香族炭化水素、複素環は無置換でも置換されていてもかまわない。シリル基とは例えばトリメチルシリル基などのケイ素化合物基を示し、これは無置換でも置換されていてもかまわない。隣接置換基との間に形成される縮合環とは、前記一般式(1)で説明すると、 R^1 と R^2 、 R^2 と A と R^1 若しくは R^1 と A と R^1 の間で共役または非共役の縮合環を形成するものである。そしてこれら縮合環は環内構造に窒素、酸素、硫黄原子を含んでいてもよいし、さらに別の環と縮合してもよい。

【0032】

また、一般式(2)で表される化合物も好適に用いられる。

【0033】

【化10】



【0034】

ここで R^3 は、水素、アルキル基、シクロアルキル基、アラルキル基、アルケニル基、シクロアルケニル基、アルキニル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリールエーテル基、アリールチオエーテル基、アリール基、複素環基、ハロゲン、シアノ基、アルデヒド基、カルボニル基、カルボキシ基、アミノ基、ニトロ基、シリル基、並びに隣接置換基との間に形成される縮合環の中から選ばれる。 A はアリール基を表す。 X は連結基を表す。 n は2以上の自然数を表す。

【0035】

連結基 X はホスフィンオキサイド基を有する原子団を複数個連結可能な2価以上の官能基を言い、置換基を有するものであっても有しないものであっても構わないが、蒸着などの

10

20

30

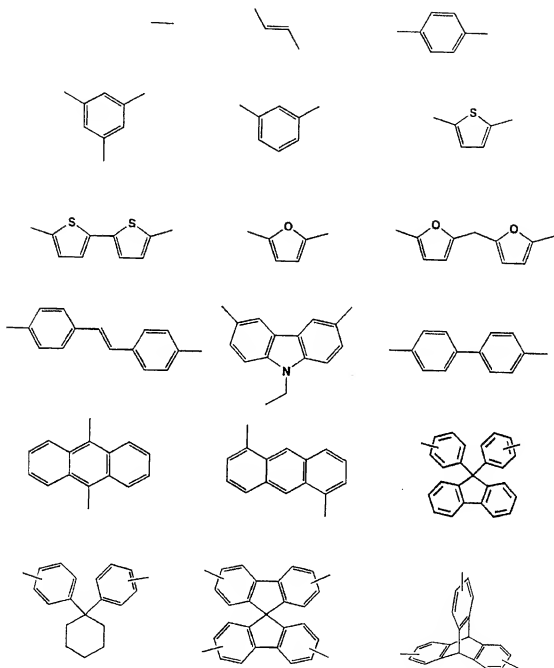
40

50

プロセスや素子の耐久性などの観点から、連結基Xは熱的に安定であることが好ましい。
 係る連結基の具体例として下記のような構造が挙げられる。

【0036】

【化11】



【0037】

【化12】

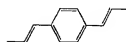
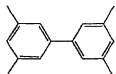
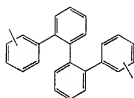
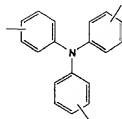
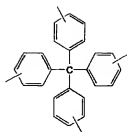
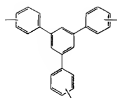
10

20

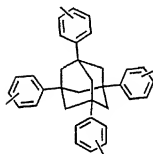
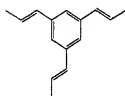
30

40

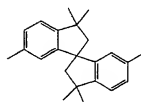
—



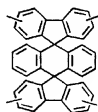
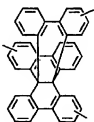
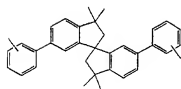
10



20



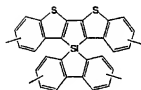
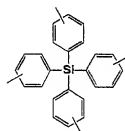
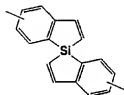
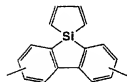
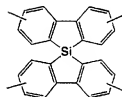
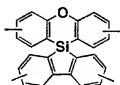
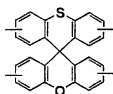
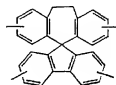
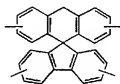
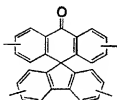
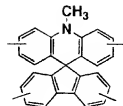
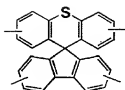
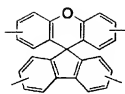
30



40

【 0 0 3 8 】

【 化 1 3 】



【 0 0 3 9 】

これらの連結基は、市販のものを入手したり、常法に従って合成し、連結した構造を形成することができるが、いくつかの連結基の具体的合成例を以下に示す。

【 0 0 4 0 】

9, 9'-スビロビフルオレン骨格の合成は、J. Am. Chem. Soc., vol. 52 (1930) の第2881頁、特開平7-278537号公報の実施例「A. 出発化合物(a)」9, 9'-スビロビフルオレンの合成」などが挙げられる。2-アロモビフェニルをTHF中で金属マグネシウムを用いてグリニヤール試薬とし、次いで室温から50℃で、9-フルオレンノールと反応させ、常法で処理し、得られたビロキシ体を少量の塩酸を加えた酢酸中で加熱脱水し、常法で処理する。

【 0 0 4 1 】

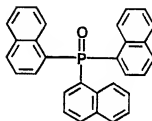
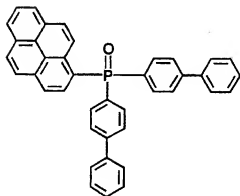
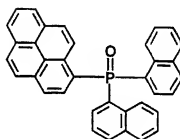
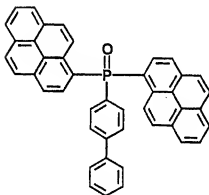
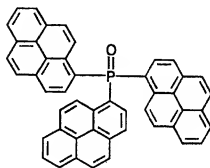
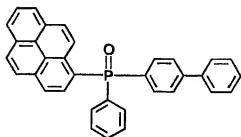
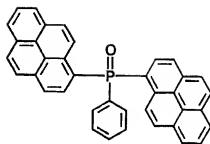
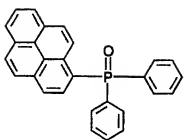
テトラフェニルメタン骨格の合成については、参考文献としてAndrew, C h e m. I n t. E d. E n g l. v o l. 2 5 (1 9 8 6) N o. 1 2 の第 1 0 9 8 頁や、T e t r a h e d r o n L e t t e r s. v o l. 3 8 (1 9 9 7) の第 1 4 8 7 頁などが挙げられる。具体的には、無溶媒または酢酸溶媒中、トリフェニルメタノールまたはトリフェニルメチルクロライドを、アニリンまたはアニリン塩酸塩と 1 0 0 ℃乃至 2 2 0 ℃で反応させ、得られた中間体を常法で処理して単離し、次いでエタノール／硫酸の混合溶媒中、- 1 0 ℃でイソアミルナイトライトと反応させ、ホスフィン酸を加えて加熱環流し、常法で処理する。

【 0 0 4 2 】

一般式 (1) および (2) で表されるホスフィンオキシサイド基で置換された芳香族化合物 10
の具体例として、以下のものが挙げられる。

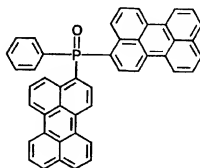
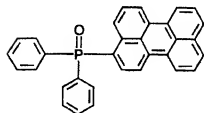
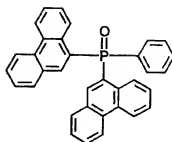
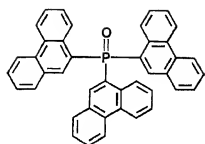
【 0 0 4 3 】

【 化 1 4 】

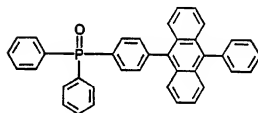
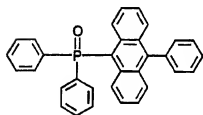


【 0 0 4 4 】

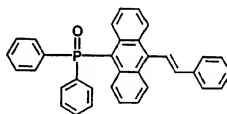
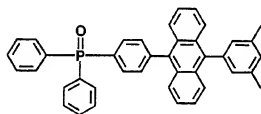
【 化 1 5 】



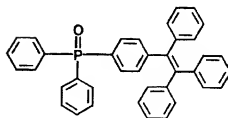
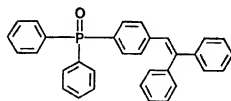
10



20



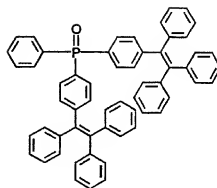
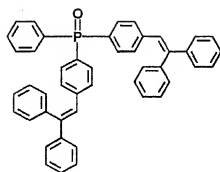
30



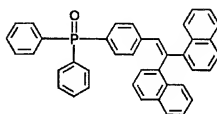
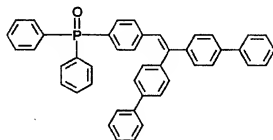
40

【 0 0 4 5 】

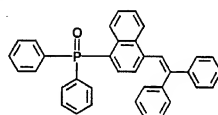
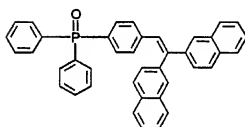
【 化 1 6 】



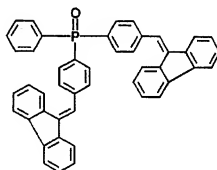
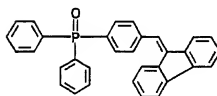
10



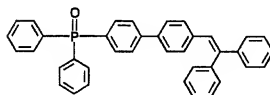
20



30

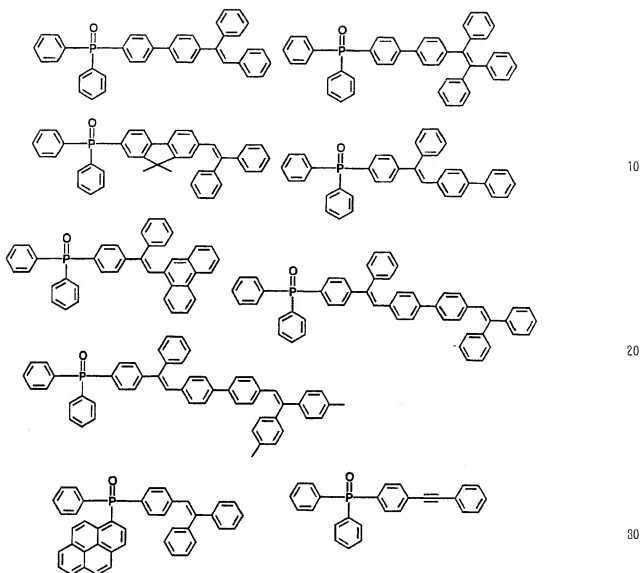


40



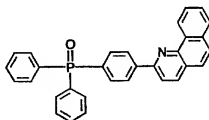
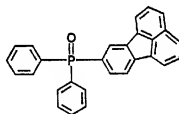
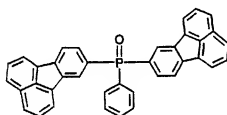
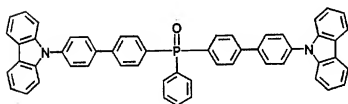
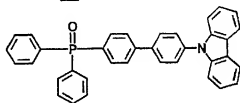
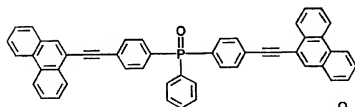
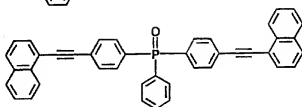
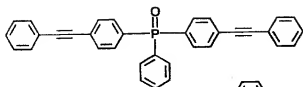
【 0 0 4 6 】

【 化 1 7 】



【 0 0 4 7 】

【 化 1 8 】



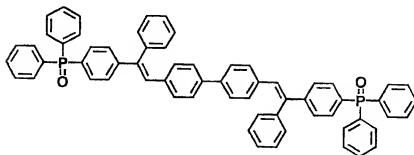
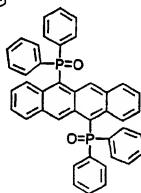
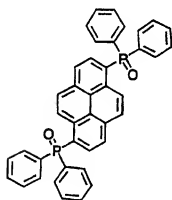
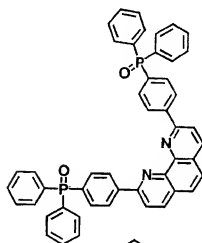
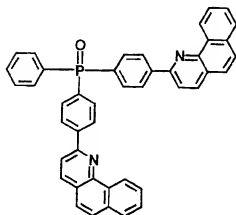
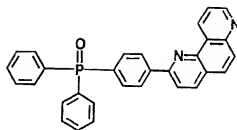
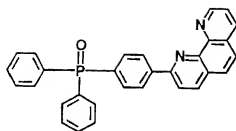
【 0 0 4 8 】
【 化 1 9 】

10

20

30

40



10

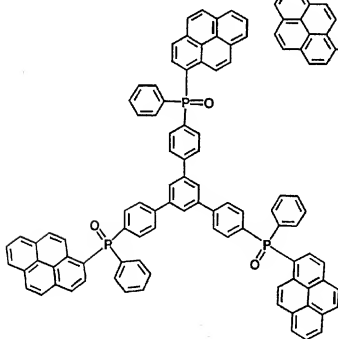
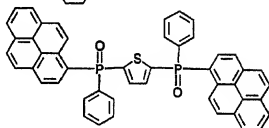
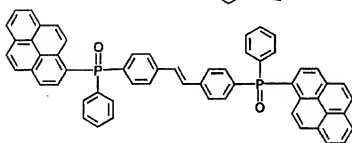
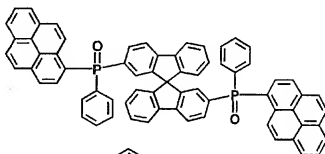
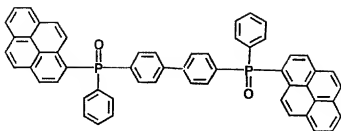
20

30

40

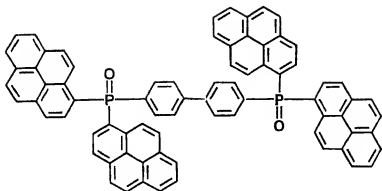
【 0 0 4 9 】

【 化 2 0 】

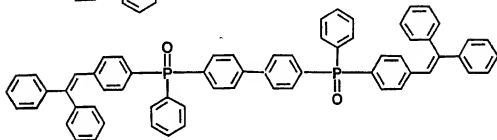
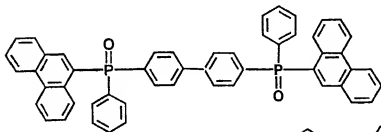


[0 0 5 0]

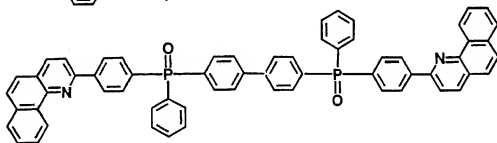
[化 2 1]



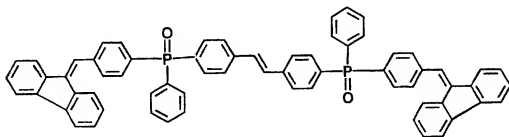
10



20



30



40

【 0 0 5 1 】

ホスフィンオキシサイド基で置換された芳香族化合物は、例えばハロゲン化ホスフィンオキシサイドとグリニヤール試薬または有機リチウム試薬による置換反応、2置換ホスフィンオキシサイドとハロゲン化アリールによるパラジウム触媒下でのカップリング反応、リン化合物の酸化反応などの方法により合成することができ、これに限定されるものではない。

【 0 0 5 2 】

50

連結基へのホスフィンオキサイド骨格の導入方法としては、ヨード基やプロモ基などの反応性置換基を導入した後、ホスフィンオキサイド骨格を付与する方法が例として挙げられる。

【0053】

ヨード基の導入については、参考文献としてTetrahedron Letters, Vol. 38 (1997)の第1487頁などがあげられる。連結基を四塩化炭素中で50℃乃至60℃でヨウ素とビス(トリフルオロアセトキシ)ヨードベンゼンと反応させ、常法で処理し、ヨード基を導入することができる。

【0054】

プロモ基の導入については、参考文献として、前述のAngew. Chem. Int. Ed. 25 (1986) No. 12の第1098頁などがあげられる。連結基を室温で臭素と反応させ、常法で処理し、プロモ基を導入することができる。

【0055】

ヨード基、プロモ基からのホスフィンオキサイド骨格の導入としては、上記のホスフィンオキサイド基で置換された芳香族化合物の合成法と同様の方法が適用できる。

【0056】

電子輸送層とは陰極から電子が注入され、さらに電子を輸送することを司る層であり、電子注入効率が高く、注入された電子を効率良く輸送することが望ましい。しかしながら、正孔と電子の輸送バランスを考えた場合に、陽極からの正孔が再結合せずに陰極側へ流れるのを効率よく阻止できる役割を主に果たす場合には、電子輸送能力がそれ程高くなくとも、発光効率を向上させる効果は電子輸送能力が高い材料と同等に有する。したがって、本発明における電子輸送層は、正孔の移動を効率よく阻止できる正孔阻止層も同数のものとして含まれる。

【0057】

本発明のホスフィンオキサイド基で置換された芳香族化合物は電子輸送性が高いことから、電子輸送材料として好適に用いられる。

【0058】

電子輸送材料はホスフィンオキサイド基で置換された芳香族化合物一種のみに限る必要はなく、複数の前記化合物を混合して用いたり、既知の電子輸送材料の一種以上を前記化合物と混合して用いてもよい。既知の電子輸送材料としては特に限定されるものではないが、電子注入効率が高く、注入された電子を効率良く輸送する、あるいは陽極からの正孔の移動を効率よく阻止できることが望ましく、具体的には8-ヒドロキシキノリンアルミニウムに代表されるキノリノール誘導体金属錯体、タービリジン金属錯体、トロポロン金属錯体、フラボノール金属錯体、ペリレン誘導体、ペリノン誘導体、ナフタレン、クマリン誘導体、ベンズイミダゾール誘導体、ベンズオキサゾール誘導体、ベンズチアゾール誘導体、オキサジアゾール誘導体、チアジアゾール誘導体、トリアゾール誘導体、アルダジン誘導体、ビスチリル誘導体、ピラジン誘導体、フェナントロリン誘導体、キノキサリン誘導体、ベンゾキノリン誘導体、ビピリジン誘導体などがあげられる。

【0059】

以上の正孔輸送層、発光層、電子輸送層は単独または二種類以上の材料を積層、混合するか、高分子結着剤としてポリ塩化ビニル、ポリカーボネート、ポリスチレン、ポリ(N-ビニルカルバゾール)、ポリメチルメタクリレート、ポリアチルメタクリレート、ポリエステル、ポリサルフォン、ポリフェニレンオキサイド、ポリアタタエン、炭化水素樹脂、ケトン樹脂、フェノキシ樹脂、ポリサルフォン、ポリアミド、エチルセルロース、酢酸ビニル、ABS樹脂、ポリウレタン樹脂などの溶剤可溶性樹脂や、フェノール樹脂、キシレン樹脂、石油樹脂、ユリア樹脂、メラミン樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、アルキド樹脂、エポキシ樹脂、シリコン樹脂などの硬化性樹脂などに分散させて用いることも可能である。

【0060】

素子を構成する層の形成方法は、抵抗加熱蒸着、電子ビーム蒸着、スパッタリング、分子

10

20

30

40

50

積層法、コーティング法など特に限定されるものではないが、通常は、抵抗加熱蒸着、電子ビーム蒸着が特性面で好ましい。層の厚みは、発光物質の抵抗値にもよるので限定することはできないが、1~1000nmの間から選ばれる。

【0061】

電気エネルギーとは主に直流電流を指すが、パルス電流や交流電流を用いることも可能である。電流値および電圧値は特に制限はないが、素子の消費電力、寿命を考慮するとできるだけ低いエネルギーで最大の輝度を得られるようにするべきである。

【0062】

本発明に好適に用いられるマトリクス方式の表示ディスプレイとは、表示のための画素が格子状、モザイク状など二次元的に配置されたものをいい、画素の集合で文字や画像を表示する。画素の形状、サイズは用途によって決まる。例えばパソコン、モニター、テレビの画像および文字表示には、通常一辺が300μm以下の四角形の画素を用いられるし、表示パネルのような大型ディスプレイの場合は、一辺がmmオーダーの画素を用いることになる。モノクロ表示の場合は、同じ色の画素を配列すればよいが、カラー表示の場合には、赤、赤、緑、青の画素を並べて表示させる。この場合、典型的にはデルタタイアストライプタイプがある。そして、このマトリクスの駆動方法としては、線順次駆動方法やアクティブマトリクスのどちらでもよい。線順次駆動の方が構造が簡単であるという利点があるが、動作特性を考慮した場合、アクティブマトリクスの方が優れる場合があるので、これも用途によって使い分けることが必要である。

【0063】

本発明に好適に用いられるセグメント方式の表示ディスプレイとは、予め決められた情報を表示するようにパターンを形成し、決められた領域を発光させることになる。例えば、デジタル時計や温度計における時刻や温度表示、オーディオ機器や電磁調理器などの動作状態表示、自動車のパネル表示などがあげられる。そして、前記マトリクス方式の表示とセグメント方式の表示は同じディスプレイパネルの中に共存していてもよい。

【0064】

本発明の発光素子はバックライトとしても好ましく用いられる。バックライトは、主に自発光しない表示装置の視認性を向上させる目的に使用され、液晶表示装置、時計、オーディオ装置、自動車パネル、表示板、標識などに使用される。特に液晶表示装置、中でも薄型化が課題となっているパソコン用途のバックライトとしては、従来方式のものや蛍光灯や導光板からなっているため薄型化が困難であることを考えると、本発明における発光素子を用いたバックライトは薄型、軽量が特徴になる。

【0065】

【実施例】

以下、実施例および比較例をあげて本発明を説明するが、本発明はこれらの例によって限定されるものではない。¹H-NMRは超伝導FTNMR EX-270（日本電子社製）を用い、重クロロホルム溶液にて測定を行った。

【0066】

実施例1

4-ビフェニルジ（1-ビレニル）ホスフィンオキシサイドの合成方法

1-アプロモビレン10g、マグネシウム0.97gから調整したグリニャール試薬のテトラヒドロフラン溶液30ml中に、亞リン酸ジエチル1.52mlを2時間かけて滴下し、30分加熱還流した。室温に冷却後、硫酸10mlと水30mlの混合溶液を加え、分液漏斗で有機層を分離し、エバポレーターで溶媒を留去した。シリカゲルカラムにより精製後、得られた淡黄色粉末1gをトルエン10mlに溶かし、4-アプロモビフェニル0.5g、トリエチルアミン0.3ml、テラキス（トリフェニルホスフィン）パラジウム（0）0.12gを加え、90℃で5時間攪拌した。エーテル30mlを加え、ろ過した後、エバポレーターでろ液を溶媒留去した。得られた固体をシリカゲルカラムにより精製し、4-ビフェニルジ（1-ビレニル）ホスフィンオキシサイド0.8gを得た。得られた粉末の¹H-NMR分析結果は次の通りであった。

¹H-NMR (CDCl₃ (d = PPM)) : 7.37-7.48 (m, 3H), 7.61 (d, 2H), 7.63-7.89 (m, 6H), 7.99-8.12 (m, 8H), 8.19-8.27 (m, 6H), 9.20 (d, 2H).

【0067】

ついで、4-ビフェニルジ(1-ピレニル)ホスフィンオキサライドを用いた発光素子を次のように作製した。ITO透明導電膜を150nm堆積させたガラス基板(旭硝子社製、15Ω/□、電子ビーム蒸着品)を30×40mmに切断、エッチングを行った。得られた基板をアセトン、n-ヘキソクリン56[®](フルウチ化学社製)で各々15分間超音波洗浄してから、超純水で洗浄した。続いてイソプロピルアルコールで15分間超音波洗浄してから熱メタノールに15分間浸漬させて乾燥させた。この基板を素子を作製する直前に1時間UV-オゾン処理し、真空蒸着装置内に設置して、装置内の真空度が 5×10^{-5} Pa以下になるまで排気した。抵抗加熱法によって、まず正孔注入材料として、銅フタロシアニン(10nm、正孔輸送材料として、4,4'-ビス(N-(1-ナフチル)-N-フェニルアミノ)ビフェニル)を50nm蒸着した。次にホスト材料として4,4'-ビス(ジフェニルビニル)ビフェニル、ドーパント材料として4,4'-ビス(9-エチル-3-カルバジビレン)ビフェニルを用いて、ドーパント濃度が5wt%となるように15nmの厚さに共蒸着した。次に電子輸送材料として、前述の4-ビフェニルジ(1-ピレニル)ホスフィンオキサライドを35nmの厚さに積層した。次にリチウムを0.5nm有機層にドーピングした後、アルミニウムを100nm蒸着して陰極とし、5×5mm角の素子を作製した。ここで言う膜厚は水晶振式膜厚モニター表示値である。この発光素子からは、発光波長446nm、発光効率4.0カンデラ/アンペアの高効率青色発光が得られ、輝度100カンデラ時の駆動電圧は6.5Vと低かった。この発光素子は150時間たっても輝度半減しなかった。

【0068】

比較例1

電子輸送材料として2,9-ジメチル-4,7-ジフェニル-1,10-フェナントロリンを用いた他は実施例1と全く同様にして発光素子を作製した。この発光素子の耐久性は著しく短く、80時間で輝度が半減した。

【0069】

比較例2

電子輸送材料としてトリリス(8-キノリノラート)アルミニウム(III)を用いた他は実施例1と全く同様にして発光素子を作製した。この発光素子は輝度100カンデラ時の駆動電圧が8.5Vと著しく高かった。

【0070】

比較例3

電子輸送材料としてビレンを用いた他は実施例1と全く同様にして発光素子を作製した。この発光素子短絡してしまい、発光を得ることができなかった。

【0071】

比較例4

ドーパント材料を用いなかった以外は実施例1と全く同様にして発光素子を作製した。この発光素子の耐久性は著しく短く、30時間で輝度が半減した。

【0072】

実施例2

フェニルビス(4-(1-ナフチルフェニル)フェニルビニルフェニル-4-イル)ホスフィンオキサライドの合成方法

O, O'-ジエチル(4-プロモフェニルメチル)ホスホネート8.0gと4-(1-ナフチル)ベンゾフェノン8.0gを窒素気流下、テトラヒドロフラン100mlに溶解させ、カリウム-セーブトキシド2.9gを加えた。その後、2時間環流し、エバポレーターで溶媒を留去した。シリカゲルカラムにより精製後、得られた淡黄色粉末9.3gとマグネシウム0.5gから調整したグリニヤール試薬のテトラヒドロフラン溶液50ml中に

、フェニルホスフィン酸ジクロリド 1.34 ml を 2 時間かけて滴下し、30 分加熱環流した。釜温に冷却後、硫酸 20 ml と水 60 ml の混合溶液を加え、分液漏斗で有機層を分離し、エバポレーターで溶媒を留去した。シリカゲルカラムにより精製後、得られた淡黄色粉末 2.5 g を得た。得られた粉末の $^1\text{H-NMR}$ 分析結果は次の通りであった。 $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 ($\delta = \text{PPm}$)) : 7.00-7.67 (m, 4H), 7.85-7.96 (m, 6H)

ついで、電子輸送材料としてフェニルビス(4-(1-ナフチルフェニル)フェニルビニルフェニル-4-イル)ホスフィンオキサライドを用いた以外は実施例 1 と同様に素子を作製した。この発光素子からは発光波長 447 nm、発光効率 4.7 カンデラ/アンペアの高効率青色発光が得られ、輝度 100 カンデラ時の駆動電圧は 6.8 V と低かった。この発光素子は 200 時間経っても輝度半減しなかった。

【0073】

実施例 3

電子輸送材料としてフェニルビス(ジ(4-ビフェニル)ビニルフェニル-4-イル)ホスフィンオキサライドを用いた以外は実施例 1 と同様に素子を作製した。この発光素子からは発光波長 447 nm、発光効率 4.7 カンデラ/アンペアの高効率青色発光が得られ、輝度 100 カンデラ時の駆動電圧は 6.7 V と低かった。この発光素子は 250 時間経っても輝度半減しなかった。

【0074】

比較例 5

電子輸送材料として 4,4'-ビス(ジフェニルビニル)ビフェニルを用いた他は実施例 1 と全く同様にして発光素子を作製した。この発光素子の耐久性は著しく短く、35 時間で輝度が半減した。

【0075】

実施例 4

ホスト材料として 4,4'-ビス(N-トリル-N-フェニルアミノ)ビフェニル、ドープアント材料として 5,6,11,12-テトラフェニルナフタセンを用いた以外は実施例 1 と同様に素子を作製した。この発光素子からは発光波長 560 nm、発光効率 7.5 カンデラ/アンペアの高効率黄色発光が得られ、輝度 100 カンデラ時の駆動電圧は 6.1 V と低かった。この発光素子は 250 時間経っても輝度半減しなかった。

【0076】

比較例 6

電子輸送材料としてトリス(8-キノリノラート)アルミニウム(III)を用いた他は実施例 4 と全く同様にして発光素子を作製した。この発光素子は輝度 100 カンデラ時の駆動電圧が 8.3 V と著しく高かった。

【0077】

実施例 5

ITO 透明導電膜を 150 nm 堆積させたガラス基板(旭硝子社製、 $15\Omega/\square$ 、電子ビーム蒸着品)を 30×40 mm に切断、フォトリソグラフィ法によって 300 nm ビッチ(残リ幅 270 nm) \times 32 本のストライプ状にパターン加工した。ITO ストライプの長辺方向片側は外部との電氣的接続を容易にするために 1.27 mm ビッチ(開口部幅 800 nm)まで広げている。得られた基板をアセトン、セミコクリン 56 で各々 15 分間超音波洗浄してから、超純水で洗浄した。続いてイソプロピルアルコールで 15 分間超音波洗浄してから熱メタノールに 15 分間浸漬させて乾燥させた。この基板を素子を作製する直前に 1 時間 UV-オゾン処理し、真空蒸着装置内に設置して、装置内の真空度が 5×10^{-4} Pa 以下になるまで排気した。抵抗加熱法によって、まず正孔輸送材料として 4,4'-ビス(N-(m-トリル)-N-フェニルアミノ)ビフェニルを 150 nm 蒸着した。次にホスト材料として 4,4'-ビス(ジフェニルビニル)ビフェニル、ドープアント材料として 4,4'-ビス(9-エチル-3-カルバゾピレン)ビフェニルを用いて、ドープアント濃度が 5 wt% となるように 15 nm の厚さに共蒸着した。次に電子輸

20

30

40

50

送材料として、前述の4-ビフェニルジ(1-ピレニル)ホスフィンオキサイドを35nmの厚さに積層した。ここで言う膜厚は水晶共振式膜厚モニター表示値である。次に厚さ50 μ mのコパール板にウェットエッチングによって16本の250 μ mの開口部(残り幅50 μ m、300 μ mピッチに相当)を設けたマスクを、真空中でITOストライプに直交するようにマスク交換し、マスクとITO基板が密着するように裏面から磁石で固定した。そしてリチウムを0.5nm有機層にドーピングした後、アルミニウムを200nm蒸着して32 \times 16ドットマトリクス素子を作製した。本素子をマトリクス駆動させるところ、クロストークなく文字表示できた。

【0078】

【発明の効果】

本発明は、熱的安定性に優れ、低駆動電圧で発光効率が高く、色純度に優れた発光素子を提供することができる。

フロントページの続き(51)Int. Cl.⁷

F I

テーマコード (参考)

C 0 9 K	11/06	6 3 5
C 0 9 K	11/06	6 4 5
C 0 9 K	11/06	6 5 5
C 0 9 K	11/06	6 9 0